

GOLDEN COPPER ALLOY FOR DENTAL USE**Publication number:** JP52134811**Publication date:** 1977-11-11**Inventor:** HAYASHI OSAMU**Applicant:** HAYASHI OSAMU**Classification:****- international:** **A61K6/04; C22C9/04; A61K6/02; C22C9/04;** (IPC1-7): A61C13/00;
C22C9/04; C22C18/02; C22C30/02; C22C30/06**- european:** A61K6/04; C22C9/04**Application number:** JP19760051851 19760507**Priority number(s):** JP19760051851 19760507**Also published as:**

US4094671 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP52134811

Abstract of corresponding document: **US4094671**

A copper alloy having a gold color and being particularly suitable for restorative dentistry and consisting essentially of copper, zinc and a small amount of zirconium. Other additions may be included in the alloy.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭52—134811

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開	昭和52年(1977)11月11日
C 22 C 9/04		10 L 15	6554—42		
A 61 C 13/00		10 M 4	7047—42	発明の数	1
C 22 C 18/02		94 C 41	6335—39	審査請求	未請求
C 22 C 30/02					
C 22 C 30/06					

(全 8 頁)

⑭歯科用金色銅合金

②特 願 昭51—51851

②出 願 昭51(1976)5月7日

②発 明 者 林治

東京都世田谷区奥沢二丁目26番

6号

⑦出 願 人 林治

東京都世田谷区奥沢二丁目26番

6号

⑦代 理 人 弁理士 吉村悟

明 細 書

1. 発明の名称 歯科用金色銅合金

2. 特許請求の範囲

(1) 銅48～52%、亜鉛47～51%を主体とし、これに0.1～1.0%のジルコニウムを加えて熔解しジルコニウム合金としたことを特徴とする歯科用金色銅合金。

(2) 全量の1.2%以下のニッケルを含有させたことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の歯科用金色銅合金。

(3) 全量の1.2%以下のニッケルと1.0%以下のインジウムとを含有させたことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の歯科用金色銅合金。

(4) 全量の1.2%以下のニッケルと1.0%以下のインジウムと、1.0%以下のシリコンとを含有させたことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の歯科用金色銅合金。

(5) 銅、亜鉛、ジルコニウムの他に1.2%以下のニッケル、1.0%以下のインジウム、1.0%以下のシリコン、0.5%以下のベリリウム、0.5%以

下のリチウムを1種乃至数種を選択しこれらの量を加えて合金としたことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の歯科用金色銅合金。

3. 発明の詳細を説明

本発明は歯科用金色銅合金、特に製造用に適する金色の銅合金に関するものである。

歯科用に用いられる合金は、その使用上の条件からみて種々の制約を受け、また所要性質も使用目的に応じて種々の要求がある。このため全ての歯科用の用途に適する合金は、高品位の金合金或いは白金合金以外にないとされて来た。このことは古来から人間が美しい金色を好んできたという理由のみでなく、化学的に極めて安定で、口腔内で変色したり溶けたりすることがなく、更には展延性に富み加工し易く耐摩耗性に富む等の優れた機械的性質をもつからである。然し乍らこのような有益な金は価格上高価であり、その使用は経済的な負担が大きい為に広く大衆が使用できる歯科用材料とは云えない。

従つてこれに代る材料として金の代用をする合金

特に銅を主体とする金色合金とその歯科用材料としての応用が着目され、その性能については、できる限り金合金に近づけることを目標として内外で種々の研究開発がなされて来た。歯科用材料としての用途には、インレー、クラウン、クラスプ、ブリッジ等があるが、それらのうちインレーに例をとつて使用した場合その臨床的価値は主としてその著しい耐蝕性を要せず、その形態と機能を如何に永く健康に維持させ得るかによつて定まる。この為には破折や変形の生じない物理的な性能が要求される。この場合引張りの強さに於いて40kg/mm以上、また伸びは10%以上、硬さは180(ビッカース単位)以上が理想とされるが、強すぎることは却つて不都合である。また引張りの強さと、伸びとの間には互に相反する関係があり、両性能は適当に均衡のとれた充分なものでなければならぬという点に歯科用合金の製造上の難かしさがある。高品位の金合金が優れた合金であると云えるのはこの相反する性能についても引張りの強さと、伸びの双方が互に均衡を保つたまま、高い数値を示

し極めて満足すべき性能をもつてゐることにある。代用合金によつてこの要求を充足することは従来困難とされ、金銀パラジウム合金がこれに追随する高性能を示すが、この合金は熔融点が高くして製造し難いという点に問題があり、また合金素材としての価格も高価である。銅を主体とする金色銅合金も種々のものが提案され、上記の理想とされる性能に近づけるための研究がなされて来たが、その中では一般にネオデン(NEBODEN)と呼ばれる金色銅合金が優れた性能を示した。ネオデンは、銅51%、亜鉛47%、インジウム1.0%、テール0.2%、シリコン0.8%の比率による各金属を原料とし熔解合金化したものであるが、この金色銅合金は14K金合金や銀合金に較べて遜色がないとされるばかりでなく、特に14K金合金や銀合金が、硬さや弾力性の点からみて単独にインレーにだけしか使用できないのに対し、ネオデンは複雑な形状に対しても適用され、クラウンやブリッジに対しても高い適用性をもつて使用でき、応用範囲が広く有用な合金とされた。而も素材的にみてもその

価格は14K合金の約1/10、金パラジウム合金の約1/6という経済性をもつてゐる。

また色調に重点をおいた金色銅合金として、銅47乃至85%、亜鉛10乃至50%を主体としてこれにインジウム0.3~15%、テール0.02~3%、シリコン0.2~3%を加えた合金も展延性に富み、鍛造、加工性に優れた歯科用材料として提案され、現用されて来た。この金色銅合金は特に弾力性に富むので歯科用の矯正ばねやワンピースキャストには好適であつたが、その他の用途には適さないという難点があつた。

現在のところ、金色銅合金としては上記ネオデンが広汎な用途に適し、引張りの強さ及び伸びに於いて最も優れてゐると認められるが、最大の欠陥としては、変色を来し易く、耐蝕性が不充分であり、腐蝕による破折、損壊を生じ易いことである。更に金合金に比して硬度の点で稍硬すぎるので加工性に劣り、この点は合金組成からみてやむを得ないとしても、鍛造時にやゝもすると気泡が発生し易い点が合金生産上の難点とされた。これらの

欠陥のうち、変色性があるということは、金色銅合金として審美的にまことに見過せない欠陥を有し、商品としての価値を著しく損う。また実験によれば、約200g前後の実験室に於ける実験試料としての少量生産では変色性のない満足すべき製品が得られるにも拘らず、同じ組成を以つて1kg或いはそれ以上の大量の生産を行つたものは、インレー等の口腔内装着をすると著しく黒変するという事態が生じた。このことは量産する際の品質保全に問題があり、事業としての量産に著しい制約を与えるものであつた。

本発明者は、上記知見に基き大量生産の合金化工程に於ける材質劣化を考慮して特殊な安全処方及び母合金化法等を適用したりして新しい製造工程の発見に努めると同時に、種々の金属元素を加えて10,000種を超える試作合金を造つた末、それらの実験結果から得た貴重な知見を整理して本発明を完成するに至つた。

本発明の金色銅合金を開発するに當つて主として下記の5項目に記載の点に目標をおいた。

- (1) 貴金属を含まぬ銅及び亜鉛を主体とする鑄造専用の銅合金であること。
- (2) インレー、クラウンのような小規模の用途に供するものからブリッジ或いはクラスプにも応用できる強い弾力性をもたせること。
- (3) 熔融点が950℃以下で都市ガスを利用して行うバーナー加工を以つて容易に溶解して鑄造できるようにすること。
- (4) 変色性を伴わず、金合金と同等の色調をもたせること。
- (5) 高い引張り強さと、延びをもち、それらが互に均衡のとれた数値を示すようにすること。

本発明に於いて提案する金色銅合金は、銅48～52%、亜鉛47～51%、を主体としてこれにジルコニウム0.1～1%、を加えて溶解し、ジルコニウム化合物としたもので、必要により更にニッケル0～1.2%、インジウム0～1.0%、シリコン0～1.0%、ベリリウム0～0.5%、リチウム0～0.5%の1種乃至数種原料として溶解し合金とする。本発明に於ける金色銅合金が既知の同種合金と比

較して一見明らかなことは、本発明に於いては、銅の重量比と、亜鉛の重量比が互に近接した値を示し、それらが全体の約95%以上にも及ぶこと及び、特に従前この種鑄造用合金では用いられなかつたジルコニウムが用いられているということである。銅と亜鉛とが相互の間に微少な差があるとは云えこれらが略等量程度用いられるということの理由は以下に述べるような知見によるものである。合金製造の過程では何回かの溶解作業を必要とし、その溶解作業ごとに引張りの強さ、及び硬度に変化を来すが、一般的にそれは劣化の傾向を伴う。また、銅及び亜鉛を主体とする合金の製造過程にあつては、銅の量が亜鉛に比して多ければ、得られた金色は赤味を帯び且その融点は高くなり、反対に銅に対し亜鉛の量を増してゆけば色調は白色化してゆき、硬さも益々硬くなつてゆくことは既に知られている通りであるが、そのような合金はまた溶解を繰り返すことが、脱亜鉛現象により、引張りの強さを急激に弱め、硬度の低下を来し、色調に於いても悪影響を伴うことが知られた。銅

と亜鉛だけから成る合金ではなく、それらに対し、上記のような他金属の1乃至数種を加える合金化過程では、一般的に2乃至数回の溶解操作が繰り返され、通常3回の溶解操作がなされる。この点を念頭において、銅と亜鉛のみから成る合金について、それらの比率の異なる状態で反覆溶解を行った実験結果では引張りの強さと硬度について次表のような変化ある値が計測された。

材料組成	溶解鑄造回数			
	1	2	3	4
銅 50 %	37.2	38.4	39.1	37.2
亜鉛 50 %	(80)	(77)	(73)	(67)
銅 55 %	40.3	37.4	36.3	32.1
亜鉛 45 %	(73)	(65)	(55)	(46)
銅 60 %	32.0	29.2	28.3	26.7
亜鉛 40 %	(50)	(45)	(39)	(36)

上記の表中上段の値はアムスラー引張試験機による実験値で単位はkg/mm²であり括弧内の下段の数値は硬さ(ブリネル)を示す。

上表に示した実験値が示すところは、亜鉛の量の

減少とともに、引張りの強さも、硬度も共に減少し、固形の合金比率では溶解度数の増加とともに夫々の値は減少の傾向を示している。ただ全く等量の銅と亜鉛の場合に於いては、引張りの強さのみが反覆溶解とともに3回目までは強さを増してゆくが、4回目には第1回目の溶解時の計測値と略同じ計測値に急落していることが知られており、これは脱亜鉛現象により4回に亘る溶解操作による脱亜鉛現象が、4回目においては、著しくなされ亜鉛の量が減少して事実上銅対亜鉛比が60:40に近づくからであろうことが理解される。既に述べたように、銅、亜鉛以外の前記他金属をも溶解して合金化する工程では2乃至数回の溶解が必要とされるところからみれば、当初銅50に対し亜鉛50の等量で行うことが、引張りの強さを増し且硬さも前科技工上望ましい硬さとなつて好ましい。従つてこの脱亜鉛現象を考慮し、溶解鑄造の度数が4回以上に及ぶ必要性がある場合に於いては、当初亜鉛の量を予め銅の量より僅かに大きくとることすら可能となることもまたこれから理解され

より。以上の実験数値から銅合金に於ける繰り返し溶解乃至鑄造が機械的性能に及ぼす影響は充分理解されるが、このように銅に対し多量の亜鉛を用いた合金は機械的性能に優れた特長をもつとしても、歯科用合金としては逆に亜鉛の量が多いため耐蝕性が劣つて来ることもまた無視し得ない。歯科用の目的に供する合金では、これを加工して装着した口腔内は強い酸性やアルカリ性の環境に常に曝される關係上、亜鉛の量が銅の量と略等量に及ぶような合金は、この口腔内環境のもとでは耐蝕性に著しく劣ることとなり、経年的な使用には不適確であり、破折や損壊を受け易く実用に耐えないものとされて来た。本発明者は、亜鉛の高比濃合金がもつ上記の機械的性能上の特色を保ち而も如何に耐蝕性を補いその実用化を実現させるかの点に付更に研究を進めた結果、合金化金属中にジルコニウムを適量加えることが、極めて優秀な耐蝕性を発揮させ得ることを見出した。即ち本発明に於ける特徴は、従つて、銅と略等量の、場合によつては、銅以上の亜鉛を合金主体とする

ことによつて目的物の合金に耐蝕性以外の諸性能を向上させるとともに、他方この耐蝕性に対する改善をジルコニウム添加による合金化を以つてしたことにある。

本発明に於いて合金組成のために用いられるジルコニウムは従前歯科用合金の組成としてその例を見ないもので、本発明の特徴の一部をなす。即ち、ジルコニウムを適量加えた同種合金は、これを加えないものに比して変色性の改善と耐蝕性の向上に著しい効果の差異を生じた。一般に歯科用の銅合金に適度の硬さをもたせるための手段としては、錫及び又はアルミニウムを加えることが最も適確とされてきた。然し乍ら錫は硬度を増し対変色性に奏効するとしても合金を脆くすることになり、またアルミニウムは硬さや延び、色調を良くする上で好成績を収め得るが、これを加えることによつて耐蝕性が劣化してしまい、口腔内で装着物にアバタ状の腐蝕を起す原因となつた。従つて変色を防ぐ機能と、耐蝕性を高めることに寄与し、而も硬さ、引張りの強さ、延び等の物理的性能を

損わず、可能ならばそれら諸性能を高め、化学的にも安定した元素の添加が技術解決上の課題として考慮されなければならなかつた。

本発明に於けるジルコニウムの組成上の添加は、元来亜鉛の量を増すことによつて引張りの強さと、延びに関する性能向上と、これらに相互的な均衡性を期待できるにも拘らず、そのことが逆に耐蝕性を劣化してしまうという現象を伴つた為にこれを補つてやろうということに主目的があつた。ところがジルコニウムの添加は下記実験例が示すように引張りの強さ及び延びについて変化を与えることとなるが、その変化は添加するジルコニウムの範囲によつて、即ち少量域では所要の引張りの強さと延びの性能を殆んど損わずに済ませることができる。そしてこのような適量のジルコニウム添加は、耐蝕性を著しく改善し得るというばかりでなく、合金の硬さを増すという二面の結果を得ることになり、酸、アルカリに対する抵抗力を優れたものにするという利点をも併せ生ずることになつた。

以下の試験結果は、下記の材料組成からなる本発明の金色銅合金による実験例であり、最終合金は3回の溶解作業を経て得られたものについての実験値である。

実験例 1

銅	150 g
亜鉛	194 g
ニッケル	2 g
インジウム	1.9 g
シリコン	1.4 g
ベリリウム	0.5 g
リチウム	0.2 g

これらを溶解して銅-亜鉛母合金を作り、更に上記銅-亜鉛母合金に加えて溶解し、これを5等分して供試母合金とした。

5等分された供試母合金に対し、その夫々に

- (1) 銅のみ 10 g
- (2) 銅 10 g とジルコニウム 0.4 g の合金
- (3) 銅 10 g とジルコニウム 0.6 g の合金
- (4) 銅 10 g とジルコニウム 0.8 g の合金

(6) 銅 10 g とジルコニウム 1.6 g の合金
を加えてジルコニウムの無添加合金、0.4 g 含有合金、0.6 g 含有合金、0.8 g 含有合金、1.6 g 含有合金の 5 種類を作り、これらについて夫々硬さ、引張りの強さ及び延びに關する実験を行った。下表はその結果である。

ジルコニウム	硬さ (V.B)	引張りの強さ kg/mm ²	延び %
無添加	164.4	45.4	13.5
0.4 g	172.0	45.2	13.2
0.6 g	197.4	44.8	13.0
0.8 g	206.2	32.8	12.6
1.6 g	224.6	17.0	6.2

上記の実験に於いて、

硬さのデータは、供試品を板状に製造し、その表面をバフ研磨し、明石製ビツカース硬度計（荷重 200 g）で各合金とも供試片の 5ヶ所を測定対象とし、各所ごとに 3 回の計測を行った平均値として得た。

引張りの強さは、直径 1.2 mm 長さ 60 mm の線原種 10

本を予め準備し、クリストパライト運送機で熔融物を運送させて製造した供試片に対し夫々 3 回の引張り実験を行つて得た計測値の平均として得た。延びについては、上記引張りの強さを計測するために供試片の各端を保持して張力を加え、供試片が破断したときの可動保持部材が固定保持部材に対して変位した量と、当初の保持片間の長さの比を % で示した。

上記の実験に於いて供試各合金の原料についての重量は、計算上ジルコニウム無添加のものが 80 g、ジルコニウム 0.4 g 添加のものが 80.4 g、ジルコニウム 0.6 g 添加のものが 80.6 g、ジルコニウム 0.8 g 添加のものが 80.8 g、ジルコニウム 1.6 g 添加のものが 81.6 g となるべきところ合金化後の秤量結果は、5 等分切断時の切断層による損失及び反復溶解時の脱脂船現象を含めて以下の表に示す秤量値となり、結果として前記ジルコニウムの添加量の変化が、合金組成中の比率として次のように示された。

原料 総重量	合金 秤量値	ジルコニウム 添加量	ジルコニウム 含有比率
80 g	76.34 g	0 g	0 %
80.4 g	76.12 g	0.4 g	0.525 %
80.6 g	76.26 g	0.6 g	0.786 %
80.8 g	76.48 g	0.8 g	1.046 %
81.6 g	77.88 g	1.6 g	2.054 %

然し乍ら上記合金秤量値の相違が上記硬さ、引張りの強さ、延びに及ぼす影響は全くないことは勿論である。

上記のデータが示すところからすれば、ジルコニウムの 1.0 % 以上の添加は、ますます硬度を高める傾向を得るとしても、そのよりを硬度は寧ろ加工性に影響を与えるばかりでなく、引張りの強さ及び延びの性能に急激な低下を来すから却つて無益であり好ましくないことが判つた。またこの実験結果が示すところでは約 0.75 % 程度の添加が最も望ましいことが理解されよう。0.1 % 以下の添加は事実上変色防止に役立つ耐蝕性の向上を期

待できないから、これらから上記添加すべきジルコニウムの適量とは 0.1 乃至 1.0 % の範囲として理解できる。

次に耐蝕性に関する実験結果を以下の条件のもとで前記公知の金色銅合金ネオデンと、下記本発明実施例のものとの比較に於いて示す。

本発明の実施例 1

銅	49.20 %
亜鉛	47.79 %
ジルコニウム	0.92 %
ニッケル	0.98 %
インジウム	0.48 %
シリコン	0.4 %
ベリリウム	0.12 %
リチウム	0.05 %

上記原料組成を以つて溶解合金化を行つた本発明金色銅合金と前記ネオデンとを夫々所定の変色試験及び腐蝕試験に供した。

変色試験は、供試片を JIS 規格 R 6255 に規定の 600 番研磨紙で夫々を十分に研磨した後

- (i) 0.1 % 硫化ナトリウム水溶液 (37℃) に浸漬した。
- (ii) 飽和硫化ナトリウム水溶液 (20℃) に浸漬した。
- (i) 及び (ii) の条件のもとで 30 分後及び 30 日後の表面の変化を観察した。
- 腐蝕試験は、供試片として上記変色試液と同様の研磨を加えたものを夫々用い、
- (iii) 10 % 硫酸 (20℃) 中に浸漬した。
- (iv) 1 % 硫化ナトリウム水溶液 (20℃) 中に浸漬した。
- (iii) 及び (iv) の条件のもとで 30 時間、3 日、300 時間 30 日経過後の状況を観察した。

	供試環境	ネオデシ	実施例 1 の合金
変色試験	0.1 % 硫化ナトリウム液 (37℃) 30 分後	浸漬部分には変化なし 液外部分の変化あり	浸漬部分には変化なし 液外部分の変化あり
	0.1 % 硫化ナトリウム液 (37℃) 30 日後	浸漬部分精光沢を失う 液外部分の黒変が顕著に認められた	浸漬部分に変化なし 液外部分僅かに変化が認められた
	飽和硫化ナトリウム液 (20℃) 30 分後	浸漬部分に変化なし 液外部分の変化あり	浸漬部分に変化なし 液外部分の変化あり
	飽和硫化ナトリウム液 (20℃) 30 日後	浸漬部分光沢を失う 液外部分の黒変は著しい	浸漬部分に変化なし 液外部分に僅かな変化を認める

次に腐蝕試験の結果を下表を以て示す。

	供試環境	ネオデシ	実施例 1 の合金
腐蝕試験	10 % 硫酸液 (20℃) 30 時間後	液中、液外部とも変化を認め得ず	液中、液外部とも変化を認め得ず
	10 % 硫酸液 (20℃) 3 日後	合金それ自体に変化を認め得なかつたが、液それ自体が青味を帯びた	合金それ自体も、また液も何等の変化を認め得なかつた
	10 % 硫酸液 (20℃) 300 時間後	合金それ自体にも僅かな変化あり、液は青色に変化した	合金それ自体にも液にも何等の変化を認め得なかつた
	1 % 硫化ナトリウム水溶液 (20℃) 30 時間、3 日 300 時間後	全く変化なし	全く変化なし

次に本発明の第 2 の実施例を以下に示すとともに、この実施例による現実の口腔内変化をシリコンを全く含まない場合と比較して実際の化学的耐性を明らかにする。

実施例 2

純度 99.90 % の銅	49.08 g
純度 99.90 % の亜鉛	47.68 g
純度 99.90 % のニッケル	0.96 g
純度 99.97 % のインジウム	0.45 g
純度 98.00 % のシリコン	0.45 g
純度 99.50 % のベリリウム	0.18 g
純度 99.00 % のリチウム	0.05 g

を熔解して銅 - 亜鉛母合金とした。

この銅 - 亜鉛母合金に、

純度 99.6 % のジルコニウム	0.75 g
-------------------	--------

を加えて再熔解し、合金化した本発明品と、前記銅 - 亜鉛母合金とを夫々用い表面積約 10 cm² の上顎用及び下顎用の口蓋板を 2 個ずつ製造し、何れも同一重量となるように精密に秤量して現実の装用に適するようにした。

現実の装用によれば、口腔内は酸及びアルカリとの接触ばかりでなく、複雑な化学的、及び物理的因子から成る環境下におかれており、装用後の経日の重量変化は主として化学的耐性が如何に優れ

ているかを示すものである。化学的耐性が強ければ、当然に合金の溶出量が少く、化学的に安定性をもつとともに、その他の物理的要因をも含めて現実の機能を端的に示すものとして理解される。本発明合金によつて作られた上顎用口蓋板と、ジルコニウムを含まぬ前記銅-亜鉛母合金により作られた下顎用口蓋板とを被験者Aに装着させ、また本発明合金により作られた下顎用口蓋板と、前記のジルコニウムを含まぬ銅-亜鉛母合金により作られた上顎用口蓋板とを被験者Bに装着させ、夫々の経日の重量変化を測定した結果を下表を以つて示す。一方の被験者に本発明の供試品を他方の被験者に前記ジルコニウムを全く含まぬ銅-亜鉛母合金から成る供試品を使用させるときは、被験者の体質差による溶出量の変化が考えられるために敢て上記のように双方に夫々の口蓋板を装着させるようにして、重量の減少を測定した。その結果は、

経日数	被験者	減少重量 (mg)		A,Bの平均値(1日当り 減少量)	
		銅-亜鉛母合金	本発明合金	銅-亜鉛母合金	本発明合金
10日	A	3.20	2.45	3.30 mg	2.58 mg
	B	3.40	2.70	(0.033mg)	(0.025mg)
20日	A	5.40	4.40	5.70 mg	4.80 mg
	B	6.00	5.20	(0.029mg)	(0.024mg)
30日	A	7.80	7.00	8.10 mg	7.30 mg
	B	8.40	7.60	(0.027mg)	(0.024mg)
40日	A	11.20	9.20	11.50 mg	9.35 mg
	B	11.80	9.50	(0.029mg)	(0.023mg)

として示された。

即ち装着40日後までの観察によれば、ジルコニウムを全く加えない合金では1日当り平均0.030mg/cm²の溶出が行われ、これに反しジルコニウム0.75g(溶金体の0.75%)を加えたジルコニウム加合金では平均0.024mg/cm²の溶出に止どまり、ジルコニウム加合金とすることにより、同じ金色銅合金であつても、これを含みしないものに較べて溶出量

が少く化学的により安定性のあることが明白となつた。

望ましき実例として掲げた上記の実施例各例では、銅、亜鉛、ジルコニウムの他に、ニッケル、インジウム、シリコン、ベリリウム、リチウム等の各元素成分を加えてあるが、これらは本発明に於ける銅対亜鉛の近接比率及びこれに加えるジルコニウムの適量の他に、実用上の要請に応じて下記のような特徴を与え得るからである。

即ちニッケル添加の理由は主として次のような事実による。インレー、クラウンのように比較的小規模の歯冠修復物に使用される合金は、破折や変形によつて脱落したり、崩壊したりしないように堅牢であると同時に、その辺縁部が圧接機打の操作や強力な咬合力によつても欠けない靱軟性即ち線端強度を有しなければならぬ。この2面の性能を代表する機械的性質が既に述べた引張りの強さ、硬さ、及び延びである。ニッケルを加えると、適度の靱軟性を与えるとともに銅色傾向の強くなる合金色調を藍色させて色調の修正に役立て得る。

ただし1%以上の添加は靱軟性を高めるためには役立つも口腔内で金色銅合金を青味がかつた不快な青紫色に変色することになり、また加工時の溶融点を高くするので好ましくない。

インジウムの添加は、脱酸剤としての役目を果たとともに引張りの強さを高め、延びを増強する。引張りの強さを高め、延びを増強するという特徴は、金との合金化により、引張りの強さを14%も高め、また延びを24%も増強し得たという報告がある位である。特にインジウムを添加して有利な事実は、炭素するシリコンとの共存により光沢を増し、溶融点を下げて加工性をよくするばかりでなく、铸造時に於ける合金の収縮率を小さくし、母型に忠実な再現性を与え得るとともに耐変色性を向上させることとなるからである。

シリコンの添加は前述の如くインジウムとの共存により光沢を高め合金の仕上りをよくする。この点リチウムも同様の効果があるので、現実にはこれらの1種又は2種を用いることにより併せて合金の脱酸効果をも期待し得る。

ベリリウムは0.01～0.02%の範囲の添加で脱酸効果が僅かに認められたが、0.1%前後の添加は合金の硬度を増すのに役立ち、特に鑄造性を良好なものとする。然し乍ら1%以上の添加は合金の硬度を過すぎるものとし、逆に延びを悪くすることになり磨蝕点も高くなつて強ましくないから、その添加量は最大限1%を以つて止どめることがよい。

次に本発明金色銅合金に関する性能の一例として実施例1に示した合金に付現実の臨床例として用いたインレー装着後の化学的変化を既知の他種歯科用合金と比較した場合の結果を下表を以つて示す。

合金の種類	例数	自溶減变色	不溶減变色	破折
20 K 金合金	172	18(10.0%)	35(22.0%)	0
14 K 金合金	78	22(28.0%)	53(72.0%)	0
銀合金	216	46(21.0%)	62(34.0%)	10(6%)
実施例1の合金	139	13(9.0%)	43(41.0%)	0